

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-260061

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)11月20日

C 23 C 14/06
14/22

9046-4K
9046-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全10頁)

⑮ 発明の名称 窒化ホウ素薄膜被覆基体の形成方法

⑯ 特 願 平2-59657

⑰ 出 願 平2(1990)3月9日

⑱ 発 明 者 西 山 哲 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社
内

⑲ 発 明 者 緒 方 潔 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社
内

⑳ 発 明 者 三 上 隆 司 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社
内

㉑ 発 明 者 桑 原 創 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社
内

㉒ 出 願 人 日新電機株式会社 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地

㉓ 代 理 人 弁理士 宮井 暎夫

明 細 書

1. 発明の名称

窒化ホウ素薄膜被覆基体の形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基体上に、第Ⅲb族、第Ⅳa族および第Ⅳb族元素のうちの少なくとも一種以上を含む物質の真空蒸着と同時もしくは交互または蒸着後に、不活性ガスイオンおよび窒素イオンのうちの少なくとも一方を含むイオンを加速エネルギー1keV以上～40keV以下の範囲で照射して、前記第Ⅲb族、第Ⅳa族および第Ⅳb族元素のうちの少なくとも一種以上を含んだ薄膜を形成し、

この薄膜上に、ホウ素を含む物質の真空蒸着と同時または交互に、窒素イオンを少なくとも含むイオンを加速エネルギー40keV以下の範囲で照射して窒化ホウ素薄膜を形成し、

この窒化ホウ素薄膜中に含まれるホウ素原子と窒素原子との粒子数の割合を1以上～60以下の範囲とすることを特徴とする窒化ホウ素薄膜被覆基体の形成方法。

(2) 前記窒化ホウ素薄膜の形成の際に照射するイオンの加速エネルギーが2keV未満の場合、前記窒化ホウ素薄膜中に含まれるホウ素原子と窒素原子との粒子数の割合を1以上～6以下の範囲で一定とし、

また前記窒化ホウ素薄膜の形成の際に照射するイオンの加速エネルギーが2keV以上～5keV未満の場合、前記窒化ホウ素薄膜中に含まれるホウ素原子と窒素原子との粒子数の割合を1以上～10以下の範囲で一定とし、

また前記窒化ホウ素薄膜の形成の際に照射するイオンの加速エネルギーが5keV以上の場合、前記窒化ホウ素薄膜中に含まれるホウ素原子と窒素原子との粒子数の割合を1以上～20以下の範囲で一定とする請求項(1)記載の窒化ホウ素薄膜被覆基体の形成方法。

(3) 前記窒化ホウ素薄膜の形成の際に照射するイオンの加速エネルギーに関係なく、

前記窒化ホウ素薄膜中に含まれるホウ素原子と窒素原子との粒子数の割合を、前記窒化ホウ素薄

(2)

膜と、前記第Ⅱb族、第Ⅳa族および第Ⅳb族元素のうちの少なくとも一種以上を含んだ薄膜との界面では、4以上～60以下の範囲とし、

かつ前記窒化ホウ素薄膜の表面では、前記窒化ホウ素薄膜中に含まれるホウ素原子と窒素原子との粒子数の割合を1以上～10以下の範囲とし、前記窒化ホウ素薄膜中で、表面方向にホウ素原子と窒素原子との粒子数の割合を連続的または段階的に減少させる請求項(1)記載の窒化ホウ素薄膜被覆基体の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、窒化ホウ素薄膜被覆基体の形成方法に関するものである。

〔従来の技術〕

窒化ホウ素（以下「BN」という。）には、その結晶構造によって、立方晶系閃亜鉛鉱型（以下「c-BN」という。）、六方晶系グラファイト型（以下「h-BN」という。）および六方晶系ウルツ鉱型（以下「w-BN」という。）の3種

類に大別される。

このなかでもc-BNは、ダイヤモンドに次ぐ高硬度を有し、熱的および化学的安定性に優れているため、耐摩耗性が必要とされる工具分野等に应用され、さらに絶縁性および高熱伝導性を必要とされるヒートシンク用材料等への応用にも期待されている。またw-BNも前述c-BNと同様に優れた化学的安定性、熱衝撃性および高硬度を有するため、耐摩耗性を必要とされる分野に应用されている。

現在、このc-BNおよびw-BN主体の薄膜を物理蒸着法（CVD法）または化学蒸着法（PVD法）を用いて形成する方法が盛んに研究されている。

例えば、CVD法は、膜を形成すべき基体を反応室に収納し、この反応室内に原料ガスとして、例えばジボラン（ B_2H_6 ）等のホウ素元素を含むガスおよび例えばアンモニア（ NH_3 ）等の窒素元素を含むガスを導入し、この原料ガスを約1000℃の高温に加熱した基体上で、熱分解し、

反応させることによって、基体上に窒化ホウ素薄膜を形成する方法である。

しかし、このCVD法では、窒化ホウ素薄膜を形成できる基体の種類が限定されるという問題がある。すなわち、CVD法では、基体を約1000℃の高温に加熱する必要があるが、例えば、高速度鋼は約600℃の温度で劣化してしまう性質があるので、上記CVD法では、この高速度鋼上に窒化ホウ素薄膜を形成することができない。

さらにCVD法によって、形成される窒化ホウ素薄膜は、軟質なh-BN主体の膜になりやすく、c-BNおよびw-BNの優れた特性が十分に活かされない傾向にある。

またPVD法には、ホウ素原子から構成されるターゲットを窒素雰囲気中でスパッタすることによって、基体上に窒化ホウ素薄膜を形成する反応性スパッタリング法等があるが、この方法においても軟質なh-BN主体の膜しか得ることができない。

このようにc-BNおよびw-BNの薄膜化は

困難であり、現在のところ、それらは、高温および高圧下で人工的に合成されるものに限定されており、その結果製造コストが高くなり、さらに粉末または粒状のものしか合成することができないため、現在その応用範囲も限定されている。これらc-BNおよびw-BNを低温下で薄膜状に形成することができれば、その応用範囲が一層拡大されることは明らかである。

そこで近年、イオンやプラズマを用いて、高温、高圧下で安定な相を低温下で形成しようという試みが活発になってきている。

例えば特開60-63372号において、ホウ素の真空蒸着と同時にまたは交互に、窒素イオンを照射して、基体上に窒化ホウ素薄膜を形成する方法が開示されている。

この方法によれば、基体を特に加熱することなく、c-BNやw-BNを合成することができ、かつ照射するイオンと蒸着原子との衝突および反作用により、イオンと蒸着原子とが基体の内部に注入され、基体と、この基体上に形成される窒化ホ

ウ素薄膜との界面に新たな混合層を形成することによって、基体と窒化ホウ素薄膜との密着性を向上させることができる。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、 $c-BN$ および $w-BN$ は、特に金属との濡れ性が悪いという性質があり、そのため、基体として金属を用いた場合、実用上十分に耐えることのできる密着性を得ることができないという問題があった。

さらにまた上述の方法で窒化ホウ素薄膜が被覆された基体は、高温下にさらされた場合、基体と窒化ホウ素薄膜との熱膨張係数の違いにより、膜の剥離が生じやすく、さらにこの熱膨張係数の違いにより、膜内に生じる内部応力が作用して膜の剥離を促進させる。また基体と窒化ホウ素薄膜との格子定数の違いにより $c-BN$ や $w-BN$ の成長を妨げたり、または膜内の内部応力が増加することにより膜がさらに剥離し易くなったりするという問題があった。

この発明の目的は、上記問題点に鑑み、基体に

範囲としたことを特徴とする。

請求項(2)記載の窒化ホウ素薄膜被覆基体の形成方法は、請求項(1)記載の窒化ホウ素薄膜被覆基体の形成方法において、

窒化ホウ素薄膜の形成の際に照射するイオンの加速エネルギーが 2 keV 未満の場合、窒化ホウ素薄膜中に含まれるホウ素原子と窒素原子との粒子数の割合を 1 以上 ~ 6 以下の範囲で一定とし、

また窒化ホウ素薄膜の形成の際に照射するイオンの加速エネルギーが 2 keV 以上 $\sim 5\text{ keV}$ 未満の場合、窒化ホウ素薄膜中に含まれるホウ素原子と窒素原子との粒子数の割合を 1 以上 ~ 10 以下の範囲で一定とし、

また窒化ホウ素薄膜の形成の際に照射するイオンの加速エネルギーが 5 keV 以上の場合、窒化ホウ素薄膜中に含まれるホウ素原子と窒素原子との粒子数の割合を 1 以上 ~ 20 以下の範囲で一定とする。

請求項(3)記載の窒化ホウ素薄膜被覆基体の形成方法は、請求項(1)記載の窒化ホウ素薄膜被覆基体

(3) 影響されることなく、低温下で基体上に $c-BN$ および $w-BN$ 主体の窒化ホウ素薄膜を形成できる窒化ホウ素薄膜被覆基体の製造方法を提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

請求項(1)記載の窒化ホウ素薄膜被覆基体の形成方法は、基体上に、第Ⅲb族、第Ⅳa族および第Ⅳb族元素のうちの少なくとも一種以上を含む物質の真空蒸着と同時もしくは交互または蒸着後に、不活性ガスイオンおよび窒素イオンのうちの少なくとも一方を含むイオンを加速エネルギー 1 keV 以上 $\sim 40\text{ keV}$ 以下の範囲で照射して、第Ⅲb族、第Ⅳa族および第Ⅳb族元素のうちの少なくとも一種以上を含んだ薄膜を形成し、

この薄膜上に、ホウ素を含む物質の真空蒸着と同時または交互に、窒素イオンを少なくとも含むイオンを加速エネルギー 40 keV 以下の範囲で照射して窒化ホウ素薄膜を形成し、

この窒化ホウ素薄膜中に含まれるホウ素原子と窒素原子との粒子数の割合を 1 以上 ~ 60 以下の

の形成方法において、

窒化ホウ素薄膜の形成の際に照射するイオンの加速エネルギーに関係なく、

窒化ホウ素薄膜中に含まれるホウ素原子と窒素原子との粒子数の割合を、窒化ホウ素薄膜と、第Ⅲb族、第Ⅳa族および第Ⅳb族元素のうちの少なくとも一種以上を含んだ薄膜との界面では、 4 以上 ~ 60 以下の範囲とし、

かつ窒化ホウ素薄膜の表面では、窒化ホウ素薄膜中に含まれるホウ素原子と窒素原子との粒子数の割合を 1 以上 ~ 10 以下の範囲とし、窒化ホウ素薄膜中で、表面方向にホウ素原子と窒素原子との粒子数の割合を連続的または段階的に減少させる。

第1図はこの発明の窒化ホウ素薄膜被覆基体の形成方法に用いられる薄膜形成装置の一例を示す概念図である。

第1図に示すように、膜を形成すべき基体1を基体ホルダ2に保持する。基体1に対向した位置には、蒸発源3、蒸発源4およびイオン源5を配

置する。また基体1の近傍には、膜厚計6およびイオン電流測定器7を配置する。

なお基体1、基体ホルダ2、蒸発源3、蒸発源4、イオン源5、膜厚計6およびイオン電流測定器7は図示しない真空装置内に収容する。

蒸発源3、4は、蒸発物質9、10を例えば電子ビーム、レーザ線または高周波等によって、蒸発させるものであり、特に限定されない。

またイオン源5は、例えばカウスマン型またはプラズマ閉じ込めにカブス磁場を用いたバケット型等であり、特に限定されない。

また膜厚計6は、基体1上に蒸着する蒸発物質9、10の膜厚および粒子数を計測するものであり、例えば水晶振動子を使用した振動型膜厚計等を用いる。

またイオン電流測定器7は、基体1上に照射するイオンの個数を計測するものであり、例えばファラデーカップのような2次電子抑制電極をもつカップ型構造のものである。

また蒸発源3より蒸発させる蒸発物質9は、ホ

と中間層11との構成原子からなる混合層13、中間層11と窒化ホウ素薄膜12との界面には、中間層11と窒化ホウ素膜12との構成原子からなる混合層14を形成する。

以下この中間層11および窒化ホウ素薄膜12の形成方法を説明する。

第1図に示す薄膜形成装置を用い、真空装置内を 1×10^{-4} (Torr) 以下に維持し、基体1上に、蒸発源4による第Ⅲb族、第Ⅳa族および第Ⅳb族元素のうちの少なくとも一種以上を含む蒸発物質10の蒸着と同時もしくは交互または蒸着後に、イオン源5により、不活性ガスイオンおよび窒素イオンのうちの少なくとも一方を含むイオンを加速エネルギー1 keV以上~40 keVの範囲で照射して、厚み10 Å~5000 Åの中間層11を形成する。

この際、基体1と中間層11との界面には、照射するイオンと蒸着原子との衝突および反跳により、イオンと蒸着原子とが基体1の内部に侵入することによって、基体1の構成原子と、中間層11

(4) ウ素元素を含む物質であり、例えばホウ素単体、ホウ素酸化物またはホウ素窒化物等である。

また蒸発源4より蒸発させる蒸発物質10は、第Ⅲb族、第Ⅳa族および第Ⅳb族元素のうちの少なくとも一種以上を含んだ物質であり、例えば各々の単体、酸化物または窒化物、またはこれらの混合物、合金等である。また第Ⅲb族元素としては、例えばB、Alであり、第Ⅳa族元素としては、例えばTi、Zr等であり、第Ⅳb族元素としては、例えばSi等である。

またイオン5'は、例えば窒素イオン、窒素イオンと不活性ガスイオンまたは窒素イオンと不活性ガスと水素イオンとからなるイオン種である。

このような薄膜形成装置を用いて、第2図に示すように、基体1上に第Ⅲb族、第Ⅳa族および第Ⅳb族元素のうちの少なくとも一種以上を含んだ薄膜(以下「中間層11」という。)を形成し、この中間層11上に窒化ホウ素薄膜12を形成する。

また基体1と中間層11との界面には、基体1

の構成原子との混合層13が形成される。

但し、蒸発物質10として、第Ⅲb族元素のホウ素単体を用いた場合は、イオン源5により、不活性ガスイオンのみを照射する。

この中間層11の形成により、基体1を構成する原子と、後に中間層11の表面に形成する窒化ホウ素薄膜12との熱膨張係数の違いおよび格子定数の違いによって生じる基体1と窒化ホウ素薄膜12との密着性の悪化を防ぐことができ、かつ窒化ホウ素薄膜12の形成時におけるc-BN、w-BNの成長の妨げをなくすることができる。そしてさらに、基体1と中間層11との界面には、混合層13を形成することにより、基体1と中間層11との密着性を向上させることができる。

なお中間層11の厚みは、10 Å~5000 Åの範囲が好ましい。この範囲を逸脱して10 Åより薄くなると、前述中間層11の効果が明確に出現せず、5000 Åより厚くなると、基体1が高温下にさらされた場合、中間層11と、後に中間層11上に形成する窒化ホウ素薄膜12との熱伝

導率の違いにより、膜内に熱勾配が生じ、膜が剥離しやすくなる。

またイオン源5により、基体1上に照射する不活性ガスイオンおよび窒素イオンのうちの一方を含むイオンの加速エネルギーは、1 keV以上～40 keV以下の範囲が好ましい。この範囲を逸脱して、1 keVより小さくすると、基体1と中間層11との界面での混合層13の形成が不十分となり、40 keVより大きくすると、中間層11に生じる欠陥の数が多くなる。

次にこの中間層11上に、蒸発源4により、ホウ素を含む蒸発物質7の蒸着と同時または交互に、イオン源5により、少なくとも窒素イオンを含むイオンを加速エネルギー40 keV以下の範囲で照射して、窒化ホウ素薄膜12を形成する。

この際、形成する窒化ホウ素薄膜12中に含まれるホウ素原子と窒素原子との粒子数の割合（以下「B/N組成比」という。）は1以上～60以下の範囲とする。

このB/N組成比は、窒化ホウ素薄膜12全体

階的または連続的に減少させる場合は、窒化ホウ素薄膜12の表面では、B/N組成比を1以上～10以下の範囲とし、中間層11と窒化ホウ素薄膜12との界面では、B/N組成比を4以上～60以下の範囲とすることが好ましい。

窒化ホウ素薄膜12の表面でのB/N組成比が1以上～10以下の範囲を逸脱すると、膜表面でのc-BNまたはw-BNの含有量が少なくなり、このc-BNおよびw-BNが有する高硬度、化学的安定性等の優れた特性に悪影響を及ぼし、また中間層11と窒化ホウ素薄膜12との界面でのB/N組成比が4以上～60以下の範囲を逸脱すると、中間層11による窒化ホウ素薄膜12と、基体1との熱膨張係数および格子定数の違いを緩和する作用が不十分となる。

このように窒化ホウ素薄膜12中で、基体1から表面方向にB/N組成比を段階的または連続的に減少させる場合の窒化ホウ素薄膜12の形成方法は、中間層11の表面に到達するホウ素原子と窒素原子との粒子数を制御することにより、中間

(5)

で一定にしても、または窒化ホウ素薄膜12中で、基体1から表面方向に、B/N組成比を減少させても良い（すなわち窒化ホウ素薄膜12中で、ホウ素の原子密度を基体1から表面方向に、段階的または連続的に減少させる）。

窒化ホウ素薄膜12全体でB/N組成比を一定とする場合、窒化ホウ素薄膜12の形成時に照射するイオンの加速エネルギーが2 keV未満では、B/N組成比を1以上～6以下の範囲で一定とし、同様に加速エネルギー2 keV以上～5 keVでは、B/N組成比を1以上～10以下の範囲で一定、加速エネルギー5 keV以上では、B/N組成比を1以上～20以下の範囲で一定とすることが好ましい。

この範囲を逸脱すると、窒化ホウ素薄膜12の表面でのc-BNまたはw-BNの含有量が少なくなり、c-BNおよびw-BNの高硬度、化学的安定性等の優れた特性に悪影響を及ぼす恐れがある。

また窒化ホウ素薄膜12中のB/N組成比を段

層11と窒化ホウ素薄膜12との界面でのB/N組成比を4以上～60以下の範囲とし、その後堆積する窒化ホウ素薄膜12のB/N組成比を減少させるように、膜に到達するホウ素原子と窒素原子との粒子数を制御し、最終的に窒化ホウ素薄膜12の表面付近でのB/N組成比が1以上～10以下の範囲となるようにする。

またこの際に照射するイオンの加速エネルギーは、一定であっても、随時変化させても良く、例えば、基体1との密着性を向上させるため、基体1の表面付近は、比較的高い加速エネルギー2 keV以上～40 keV以下の範囲のイオンを照射し、一定の膜厚を有する窒化ホウ素薄膜を形成した後、膜の表面付近では、内部に欠陥等の少ない窒化ホウ素薄膜を形成するために、照射するイオンの加速エネルギー2 keV以下に下げても良い。

なお基体1は、各種金属、セラミック、ガラスまたは高分子により構成される物質等の任意のものを用いることができる。

〔作用〕

この発明の構成によれば、基体と窒化ホウ素薄膜との間に形成する第Ⅲb族、第Ⅳa族および第Ⅳb族のうちの少なくとも一種以上を含んだ薄膜によって、基体と窒化ホウ素薄膜との熱膨張率の違いおよび格子定数の違いにより生じる窒化ホウ素薄膜の密着性の悪化および窒化ホウ素薄膜の形成時におけるc-BN、w-BNの成長の妨げ等をなくすることができる。

(実施例)

実施例1

第1図に示す薄膜形成装置を用いて、真空装置内の真空度を 1×10^{-6} (Torr) 以下に維持し、基体1上に、電子ビームの蒸発源4により、蒸発物質10として、第Ⅳb族元素単体の純度99.999%のケイ素原子(Si)の蒸着と同時に、イオン源5に窒素ガスを導入することにより、窒素イオンを加速エネルギー2keVで照射することによって、中間層11を形成した。また中間層11中のSi原子と窒素原子との粒子数の割合(Si/N組成比)は3となるように、基体1上

(6)
に到達するSi原子と窒素原子との粒子数を制御した。

またこの中間層11の厚みは、500Åとした。

次にこの中間層11の表面に、蒸発源3により、純度99.7%のホウ素原子(B)の蒸着と同時に、イオン源5に窒素ガスを導入することにより、窒素イオンを加速エネルギー2keVで照射し、窒化ホウ素薄膜12を形成した。また窒化ホウ素薄膜12中のホウ素原子と窒素原子との粒子数の割合(B/N組成比)は、膜全体で一定の3とした。また窒化ホウ素薄膜12の膜厚は5000Åとした。

なお基体1として、高速度鋼(ハイス鋼:SKH10、寸法20mm×20mm×1mmである。)を用いた。

そして、さらに実施例1における中間層11の形成時の蒸発物質10、照射イオン種、照射イオンの加速エネルギー(1keV以上~40keV以下の範囲)および中間層の組成比、また窒化ホウ素薄膜12の形成時の照射イオン種、照射イオ

ンの加速エネルギーおよびB/N組成比(1以上~60以下の範囲)を変化させ、他の条件および形成プロセスは実施例1と同様にして、窒化ホウ素薄膜被覆基体を形成し、実施例2~18とした。

この実施例2~18および実施例1の諸条件を表1に示す。

なお実施例1~18において、形成した窒化ホウ素薄膜12のB/N組成比は、膜中で一定である。

また表1において、

実施例18におけるArイオンと窒素イオンの混合比は(Arイオンの個数比/窒素イオンの個数比)は30%である。

aは蒸発物質

bは照射イオン種

cは中間層の組成比

dは照射イオンの加速エネルギー(keV)

eはB/N組成比

fは照射イオン種

gは照射イオンの加速エネルギー(keV)

(表1: B/N組成比一定の場合)

	中間層				窒化ホウ素薄膜		
	a	b	c	d	e	f	g
実施例1	Si	窒素	Si/N=3	2	3	窒素	2
実施例2	Si	窒素	Si/N=3	2	8	窒素	2
実施例3	Si	窒素	Si/N=15	2	3	窒素	2
実施例4	Si	窒素	Si/N=3	15	8	窒素	2
実施例5	Si	窒素	Si/N=15	15	8	窒素	2
実施例6	Si	窒素	Si/N=3	2	3	窒素	10
実施例7	Si	窒素	Si/N=3	2	15	窒素	10
実施例8	Si	窒素	Si/N=3	2	3	窒素	0.5
実施例9	Ti	窒素	Ti/N=3	2	3	窒素	2
実施例10	Ti	窒素	Ti/N=3	2	3	窒素	0.5
実施例11	Zr	窒素	Zr/N=3	2	3	窒素	2
実施例12	Si	Ar	—	2	3	窒素	2
実施例13	B	Ar	—	2	3	窒素	2
実施例14	B	Ar	—	15	3	窒素	2
実施例15	B	Ar	—	15	15	窒素	10
実施例16	B	Xe	—	15	3	窒素	2
実施例17	B	Ar	—	15	1	窒素	0.5
実施例18	Si	窒素	Si/N=3	2	1	窒素+Ar	2

次に実施例1と同様の形成プロセスで、基体1上に中間層11を形成した後、この中間層11上に窒化ホウ素薄膜12を形成する際、窒化ホウ素薄膜12の硬度および密着性を高めるため、窒素原子とホウ素原子との粒子数を制御することにより、基体1から表面方向にB/N組成比を段階的または連続的に減少させ(B/N組成比を一定としない。)、他の形成プロセスは実施例1と同様にして、窒化ホウ素薄膜12を形成し、さらに中間層11の形成時の蒸発物質、照射イオン種および照射イオンの加速エネルギー、また窒化ホウ素薄膜12の形成時のB/N組成比、照射イオン種、照射イオンの加速エネルギーおよびB/N組成比を変化させ、実施例19~24とした。

この実施例19~24の諸条件を表2に示す。

なお表2において、

表2の項目eで示す窒化ホウ素薄膜中のB/N組成比において、上層は窒化ホウ素薄膜の表面および下層は中間層と窒化ホウ素薄膜との界面付近のB/N組成比を示す。

次に中間層の形成時に、基体1上に照射するイオンの加速エネルギーを1keV以上40keVの範囲から逸脱したイオンを照射し、他の条件および形成プロセスは、実施例1と同様にして窒化ホウ素薄膜被覆基体を形成し、さらに中間層の形成時の蒸発物質、照射イオン種および照射イオンの加速エネルギー、また窒化ホウ素薄膜の形成時のB/N組成比、照射イオン種、照射イオンの加速エネルギーおよびB/N組成比を変化させ、比較例1~5とし、また中間層を形成せず、基体上に直接窒化ホウ素薄膜を形成したものを比較例6~8とした。

この比較例1~8の諸条件を表3に示す。

また表3において、

比較例8におけるArイオンと窒素イオンの混合比は(Arイオンの個数比/窒素イオンの個数比)は30%である。

(以下余白)

(7) また実施例24におけるArイオンと窒素イオンの混合比は(Arイオンの個数比/窒素イオンの個数比)は30%である。

(表2: B/N組成比が一定でない場合)

	中間層				窒化ホウ素薄膜		
	a	b	c	d	e	f	g
実施例19	Si	窒素	Si/N=3	2	下層: 12 上層: 2	窒素 窒素	2 2
実施例20	Si	窒素	Si/N=3	15	下層: 12 上層: 2	窒素 窒素	2 2
実施例21	Si	窒素	Si/N=3	15	下層: 18 上層: 8	窒素 窒素	10 10
実施例22	Ti	窒素	Ti/N=3	2	下層: 12 上層: 2	窒素 窒素	2 2
実施例23	Ti	窒素	Ti/N=3	15	下層: 12 上層: 2	窒素 窒素	2 2
実施例24	Si	窒素	Si/N=3	15	下層: 12 上層: 1	窒素 窒素+Ar	2 2

aは蒸発物質
bは照射イオン種
cは中間層の組成比
dは照射イオンの加速エネルギー(keV)
eはB/N組成比
fは照射イオン種
gは照射イオンの加速エネルギー(keV)
比較例1~8

(表3: B/N組成比一定の場合)

	中間層				窒化ホウ素薄膜		
	a	b	c	d	e	f	g
比較例1	Si	窒素	Si/N=3	45	3	窒素	2
比較例2	Si	Ar	—	45	3	窒素	2
比較例3	Ti	窒素	Ti/N=3	45	3	窒素	2
比較例4	Ti	Ar	—	45	3	窒素	2
比較例5	Si	窒素	Si/N=3	45	15	窒素	10
比較例6	—	—	—	—	3	窒素	2
比較例7	—	—	—	—	15	窒素	10
比較例8	—	—	—	—	1	窒素+Ar	2

aは蒸発物質
bは照射イオン種
cは中間層の組成比
dは照射イオンの加速エネルギー(keV)
eはB/N組成比
fは照射イオン種
gは照射イオンの加速エネルギー(keV)
比較例9~15

(8) (表4: B/N組成比が一定でない場合)

	中間層				窒化ホウ素薄膜		
	a	b	c	d	e	f	g
比較例9	Si	窒素	Si/N=3	2	下層: 12 上層: 12	窒素 窒素	2 10
比較例10	Si	窒素	Si/N=3	2	下層: 2 上層: 12	窒素 窒素	2 2
比較例11	Ti	窒素	Ti/N=3	2	下層: 12 上層: 12	窒素 窒素	2 10
比較例12	Si	窒素	Si/N=3	2	下層: 15 上層: 12	窒素 窒素	2 2
比較例13	Si	窒素	Si/N=3	2	下層: 12 上層: 12	窒素 窒素+Ar	2 2
比較例14	—	—	—	—	下層: 12 上層: 2	窒素 窒素	2 2
比較例15	Si	窒素	Si/N=3	2	下層: 12 上層: 2	窒素 窒素	2 2

a は蒸発物質
b は照射イオン種
c は中間層の組成比
d は照射イオンの加速エネルギー (keV)
e はB/N組成比
f は照射イオン種
g は照射イオンの加速エネルギー (keV)
(以下余白)

次に窒化ホウ素薄膜の形成時に、窒素原子とホウ素原子との粒子数の割合 (B/N組成比) を段階的または連続的に変化させ、かつ請求項(3)記載の範囲から逸脱し、他の条件および形成プロセスは実施例1と同様にして、窒化ホウ素薄膜被覆基体を形成し、さらに中間層の形成時の蒸発物質、照射イオン種および照射イオンの加速エネルギー、また窒化ホウ素薄膜の形成時のB/N組成比、照射イオン種、照射イオンの加速エネルギーおよびB/N組成比を変化させ、比較例9~13、15とし、また中間層を形成せず、基体上に直接窒化ホウ素薄膜を形成したものを比較例14とした。

この比較例9~15の諸条件を表4に示す。

また表4において、

比較例13におけるArイオンと窒素イオンの混合比は (Arイオンの個数比/窒素イオンの個数比) は30%である。

(以下余白)

以上実施例1~24および比較例1~15の膜の密着力と硬度とを測定した結果を表5および表6に示す。

密着力は、AEセンサ付自動スクラッチ試験機を使用して、1~50Nの連続荷重を一定速度かけて、スクラッチし、AE信号が急激に立ち上がる荷重を臨界荷重 L_c として、その値の大きさによって、密着力を評価した。

また硬度は、微小ビッカース硬度計を用いて、10gf荷重でダイヤモンド圧子を押しつけた時の圧痕の大きさより求めた。

(以下余白)

(表5)

	L_c (N)	硬度 (Kg/cm ²)
実施例1	25	4500
実施例2	25	5000
実施例3	28	4500
実施例4	30	5000
実施例5	30	5000
実施例6	28	4800
実施例7	25	5500
実施例8	25	5800
実施例9	28	4800
実施例10	28	5800
実施例11	30	4500
実施例12	25	4500
実施例13	25	4500
実施例14	30	4500
実施例15	30	5500
実施例16	30	4500
実施例17	30	5500
実施例18	25	6000
実施例19	28	4800
実施例20	30	4800
実施例21	30	5000
実施例22	25	4800
実施例23	30	4800
実施例24	30	6000

(表6)

	L_c (N)	硬度 (Kg/cm ²)
比較例1	15	4500
比較例2	20	4500
比較例3	20	4500
比較例4	15	4500
比較例5	20	5000
比較例6	10	3500
比較例7	10	3800
比較例8	10	3800
比較例9	28	3000
比較例10	28	3000
比較例11	28	3000
比較例12	25	3000
比較例13	25	2800
比較例14	10	3000
比較例15	10	3000

(以下余白)

上に直接窒化ホウ素薄膜を形成したため、実施例1～25より、臨界荷重 L_c の値が小さくなり、c-BN成分が少なくなったことにより硬度が小さくなったものと考えられる。

また比較例9～13は、臨界荷重 L_c の値は25[N]以上得られているが、窒化ホウ素薄膜中のB/N組成比が、請求項(3)記載の範囲を逸脱したため、実施例1～25より硬度が小さくなったものと考えられる。

また比較例14は、中間層を形成せず、基体上に直接窒化ホウ素薄膜を形成したため、実施例1～24より、臨界荷重 L_c の値および硬度の値が小さくなり、密着性および硬度ともに劣ったと考えられる。

また比較例15は、中間層の厚みが10Å～5000Åの範囲から逸脱したため、実施例1～24より、臨界荷重 L_c の値および硬度の値が小さくなり、密着性および硬度ともに劣ったと考えられる。

(発明の効果)

(9)

以上表5に示す実施例1～24は、全ての実施例において、臨界荷重 L_c (N)の値が25以上となり、これは実施例の中間層11'(第Ⅲb族、第Ⅳa族および第Ⅳb族のうち少なくとも一種以上を含む薄膜)の形成によって、基体1と窒化ホウ素薄膜12との密着性に高いものが得られていることがわかる。また硬度(Kg/cm²)においては、全て4000Kg/cm²以上の値が得られており、中間層11の形成によって、窒化ホウ素薄膜12は、基体1の影響すなわち基体1との格子定数の違い等によって生じるc-BN、w-BNの成長の妨げを受けなくなっていることがわかる。

一方、比較例1～5は、硬度は4000(Kg/cm²)以上得られているが、中間層を形成する際に照射するイオンの加速エネルギーを40keVより大きくしたため、このイオンの照射により、中間層中に生じる欠陥が多くなり、その結果、臨界荷重 L_c の値が、実施例1～25より、小さくなり膜の密着性が劣ったと考えられる。

また比較例6～8は、中間層を形成せず、基体

この発明の構成によれば、基体と窒化ホウ素薄膜との間に形成する第Ⅲb族、第Ⅳa族および第Ⅳb族のうちの少なくとも一種以上を含んだ薄膜によって、基体と窒化ホウ素薄膜との熱膨張率の違いおよび格子定数の違いにより生じる窒化ホウ素薄膜の密着性の悪化および窒化ホウ素薄膜の形成時のc-BN、w-BNの成長の妨げ等をなくすることができる。その結果、基体に影響されことなく、低温下でc-BNおよびw-BN主体の窒化ホウ素薄膜を形成することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の窒化ホウ素薄膜被覆基体の形成方法に用いられる薄膜形成装置の一例を示す概念図、第2図はこの発明の窒化ホウ素薄膜被覆基体の一例を示す概念図である。

1…基体、11…中間層(第Ⅲb族、第Ⅳa族および第Ⅳb族元素のうちの少なくとも一種以上を含んだ薄膜)、12…窒化ホウ素薄膜

特許出願人 日新電機株式会社

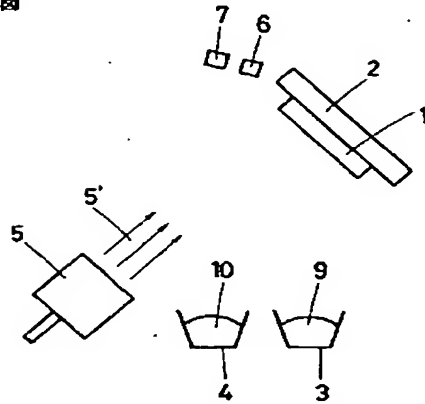
代理人 弁理士 宮井 啓夫



(10)

- 1…基体
 11…中間層（第Ⅲb族、第Ⅳa族および第Ⅳb族元素のうちの少なくとも一種以上を含んだ層）
 12…窒化ホウ素薄膜

第 1 図



第 2 図

